УДК 519.6;517.44;543.08

ФИЛЬТРАЦИЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ ПРИ ПОМОЩИ ВЕЙВЛЕТ-ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

А.Г. Кан, С.В. Романенко*

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
*Томский политехнический университет
E-mail: adf_trash@mail.ru, svr@tpu.ru

Показана возможность использования аппарата вейвлет-преобразования для обработки сигналов инверсионной вольтамперометрии с целью выделения полезного сигнала на фоне остаточного тока и высокочастотных помех.

Регистрограмма в инверсионной вольтамперометрии (ИВ) представляет собой сложную вольтамперную кривую, состоящую из совокупности остаточного тока, полезного сигнала в виде последовательности пиков и высокочастотного шума. Высокочастотные помехи практически всегда удается подавить с помощью методов сглаживания [1–5], но основные трудности при анализе вольтамперных кривых связаны с наличием в сигнале остаточного тока, нередко соизмеримого по амплитуде с полезной составляющей тока. Форма остаточного тока плохо воспроизводится и, так же, как и полезный сигнал, зависит от экспериментальных параметров и состояния электрода. Это осложняет задачу автоматического анализа вольтамперных кривых традиционными методами и требует наличие человека-эксперта, способного оценить правильность автоматизированной обработки исходных данных или провести выделение полезного сигнала вручную. Однако задача вполне решаема с использованием компьютерных методов обработки на основе вейвлет-преобразования.

Одним из традиционных методов анализа и обработки сигналов является преобразование Фурье [6, 7]. Оно позволяет рассматривать сигналы в частотном представлении, но информация о временных особенностях сигнала (локализация тех или иных частотных составляющих по времени) приобретает неявный вид, «размазываясь» по всему спектру. С другой стороны, простое временное представление сигнала не содержит в явном виде информации о его спектре. Но сигналы, имеющие строгую локализацию во временной или частотной области, не свойственны природе. Реальный сигнал имеет особенности, проявляющие себя определенным образом и во временной, и в частотной областях одновременно, и для их эффективного анализа необходимо комплексное рассмотрение частотных и временных характеристик. Необходимыми свойствами обладает вейвлет-преобразование [8–11]. В отличие от преобразования Фурье, где базисными функциями являются синус и косинус, определенные на всей временной оси и имеющие строгую локализацию в частотной области, вейвлет-преобразование использует в качестве базиса функции, имеющие определенную локализацию как по частоте, так и по времени. Эти базисные функции могут быть различными в пределах налагаемых на них ограничений [8] и выбираются в зависимости от свойств полезной составляющей анализируемого сигнала. Результатом вейвлет-преобразования является поверхность, характеризующая наличие в сигнале составляющих в зависимости от времени и частоты.

Подбор базисных функций для использования в вейвлет-преобразовании осуществляется таким образом, чтобы отношение степени их локализации во временной и частотной областях согласовывалось с аналогичными параметрами анализируемого сигнала. Во многих случаях форма базисной функции повторяет форму простейшего элемента полезной составляющей при условии соблюдения требуемых ограничений (ограниченность во временной области, нулевое среднее значение). Результат вейвлет-преобразования в таком случае является наиболее информативным. Различные составляющие сигнала, разрешение которых во временной либо частотной областях представлялось затруднительным, могут быть достаточно обособлены на поверхности вейвлет-преобразования, что позволяет произвести избирательное удаление из сигнала ненужной информации.

Несмотря на сложную зависимость формы остаточного тока от параметров опыта, вейвлет-образ кривых остаточного тока имеет некоторые характерные особенности. Чтобы их выделить для последующего использования в алгоритме автоматической фильтрации, была произведена обработка серии экспериментальных ИВ-кривых, полученных на компьютеризованном вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (ООО «НПП Техноаналит», г. Томск).

Как видно из рис. 1, вейвлет-образ кривых остаточного тока характеризуется наличием значительных по амплитуде низкочастотных выбросов с периодом от 5 до 50 % от продолжительности сигнала, локализованных, преимущественно, вблизи краев поверхности. Кроме того, на поверхности вейвлет-преобразования отчетливо видны высокочастотные колебания с периодом менее 0,2 % от продолжительности сигнала. Таким образом, данная информация позволяет создать фильтр, позволяющий удалять из сигнала большую часть кривой остаточного тока. Для повышения чувствительности метода к обнаружению пиков производится дифференцирование анализируемого сигнала. Это

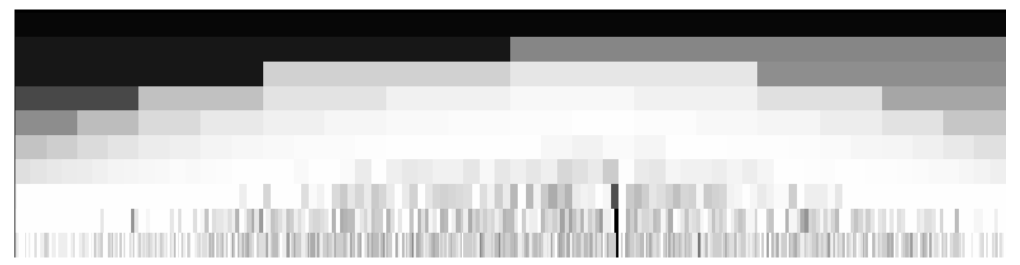


Рис. 1. *Результат вейвлет-преобразования кривой остаточного тока*

приводит к соответствию между формами полезного сигнала и выбранной базисной функцией вейвлет-преобразования, в качестве которой используется первая производная пика Гаусса. После обработки производится интегрирование полученного сигнала. Для повышения эффективности вместо дискретного вейвлет-преобразования, использованного для предварительного исследования характеристик сигнала, применяется непрерывное вейвлет-преобразование [12].

Процесс фильтрации на основе вейвлет-преобразования эффективно подавляет высокочастотные шумы исходного сигнала и практически полностью – кривую остаточного тока. Однако, для всесторонней оценки возможностей алгоритма необходимо также оценить искажения, который он вносит в форму полезного сигнала, и зависимость искажений от параметров полезного сигнала [13, 14].

Для оценки вносимых искажений была использована следующая методика: полезный сигнал создается искусственно и добавляется к реальному сигналу кривой остаточного тока на ртутно-пленочном электроде (скорость линейной развертки потенциала 20 мВ/с). Это дает возможность производить объективную оценку эффективности алгоритма фильтрации путем сравнения конечного результата с достоверно известным полезным сигналом.

Как показано в работе [15], сигналы многих металлов в ИВ на ртутно-пленочном электроде могут быть описаны функцией Гаусса. Ширина пика кривой варьировалась в пределах от 0,05 до 0,09 от полной ширины сигнала, а высота – от 0,02 до 0,1 от полного размаха сигнала по току. При этом производилось сравнение высоты пика в обработанном сигнале и идеального искусственного пика Гаусса.

Как видно из рис. 2, изменение амплитуды обработанного сигнала по отношению к амплитуде идеального изменяется в зависимости от амплитуды пика. Так как высокочастотный шум является неизменным во всех опытах, то с ростом абсолютной величины полезного сигнала отношение сигнал/шум также увеличивается, и чувствительность метода возрастает.

Уменьшение чувствительности алгоритма при увеличении ширины полезного сигнала (рис. 3) объясняется тем, что для удаления из сигнала низкочастотных составляющих, из которых, преимущественно, и состоит кривая остаточного тока, базисные функции бо́льшей ширины (несущие информацию о низкочастотных процессах в сигнале) в процессе обратного преобразования умножаются на коэффициент ослабления, величина которого уменьшается с ростом ширины вейвлета. При увеличении ширины полезного сигнала его спектр смещается в область низких частот и во время обратного преобразования подвергается более сильному воздействию коэффициента ослабления, что и обуславливает продемонстрированное на графике уменьшение уровня полезного сигнала с ростом его ширины. Подобный же эффект будет наблюдаться при уменьшении ширины полезного сигнала ниже определенного уровня – спектр импульса сдвинется в область высоких частот и попадет под влияние фильтра, используемого для подавления высокочастотных возмущений.

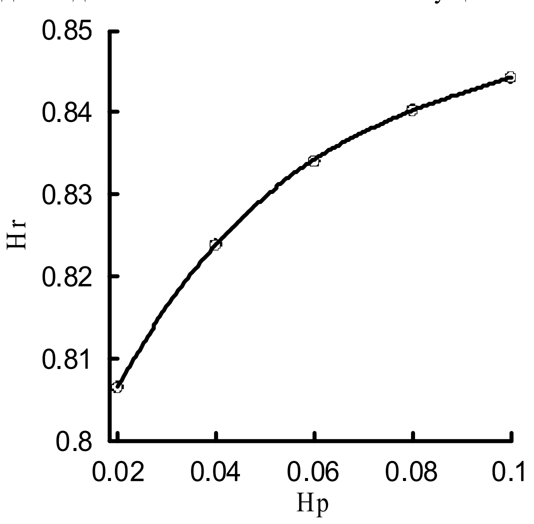


Рис. 2. *Зависимость отношения амплитуд обработанного и идеального искусственного сигналов от относительной амплитуды искусственного сигнала, Hp – относительная амплитуда идеального сигнала; Hr – отношение амплитуд обработанного и искусственного сигналов*

Реальные сигналы по своим частотным и временным характеристикам, как правило, укладываются в пределы полосы пропускания фильтров, и вносимые в них искажения можно компенсировать при помощи градуировочных графиков и поправочных коэффициентов.

Таким образом, разработан и реализован программными средствами алгоритм обработки сигналов ИВ, позволяющий осуществлять эффективную фильтрацию полезного сигнала от сложной по своему характеру составляющей остаточного тока и высокочастотных помех, рис. 4.

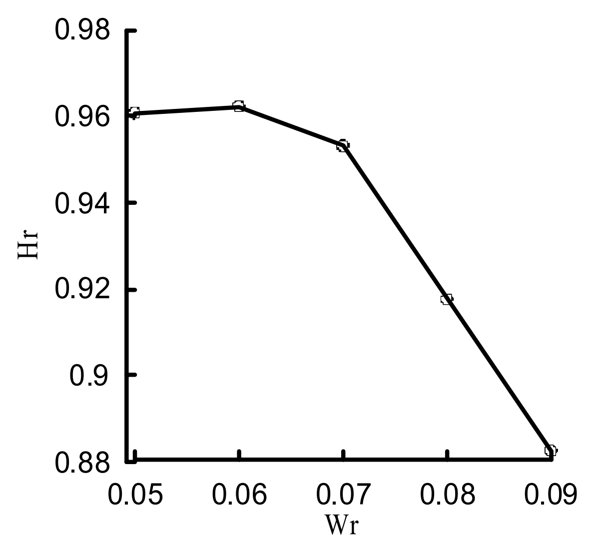


Рис. 3. *Зависимость отношения амплитуд обработанного и искусственного сигналов от относительной ширины искусственного сигнала, Wr – относительная ширина сигнала*

Конечным итогом развития данного метода предполагается автоматизация процесса анализа некоторых классов сигналов ИВ.

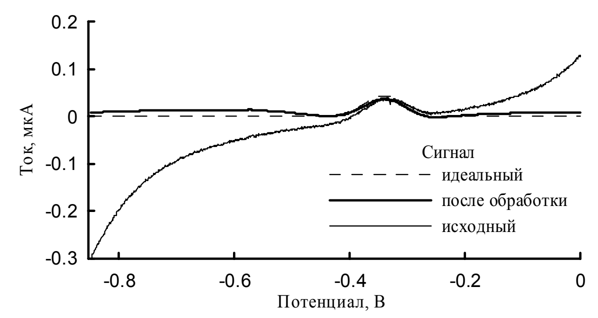


Рис. 4. *Фильтрация сигнала при помощи последовательных прямого и обратного вейвлет-преобразований*

Несмотря на достигнутые результаты, многие возможности фильтрации на основе вейвлет-преобразования остаются нереализованными. В частности, необходимо исследовать эффективность алгоритма в зависимости от формы сигнала (которая в реальном сигнале отличается от формы пика Гаусса), произвести анализ и сравнение эффективности различных базисных функций. Большое значение для последующего практического внедрения алгоритма имеет создание механизма корректировки обработанного сигнала на основе предварительно полученных данных зависимости искажений от параметров сигнала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шараф М.А., Иллмен Д.Л., Ковальски Б.Р. Хемометрика. – Л.: Химия, 1989. – 296 с.
2. Лэм Г. Аналоговые и цифровые фильтры. – М.: Мир, 1982. – 592 с.
3. Savitzky A., Galay M.J. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures // Anal. Chem. – 1964. – V. 36. – P. 1627–1639.
4. Джонсон К.Дж. Численные методы в химии. – М.: Мир, 1983. – 503 с.
5. Stroka A., Zaleska E., Gawet W. Numerical smoothing of analytical signal in voltammetric measurement // Chem. Anal. (Warsaw). – 1998. – V. 43. – P. 897–903.
6. Chow C.W. K., Davey D.E., Mulcahy D.E. Signal filtering of potentiometric stripping analysis using Fourier techniques // Anal. Chim. Acta. – 1997. – V. 338. – P. 167–178.
7. Chow C.W.K., Davey D.E., Mulcahy D.E., Yeow T.C.W. Signal enhancement of potentiometric stripping analysis using digital signal processing // Anal. Chim. Acta. – 1995. – V. 307. – P. 15–26.
8. Астафьева Н.М. Вейвлет-анализ: основы теории и примеры применения // Успехи физических наук. – 1996. – Т. 166. – № 11. – С. 1145–1170.
9. Ehrentreich F. Wavelet transform applications in analytical chemistry // Anal. Bioanal. Chem. – 2002. – V. 372. – P. 115–121.
10. Jetter K., Depczynski U., Molt K., Niemoller A. Principles and applications of wavelet transformation to chemometrics // Anal. Chim. Acta. – 2000. – V. 420. – P. 169–180.
11. Интернет-страница АВТЭКС, СПб.: Теория и практика вейвлет-преобразования. – http://www.autex.spb.ru/wavelet/
12. Xueguang Shao, Chunyan Pang, Qingde Su. A novel method to calculate the approximate derivative photoacoustic spectrum using continuous wavelet transform // Fresenius J. Anal. Chem. – 2000. – V. 367. – P. 525–529.
13. Zou X., Mo J. Spline wavelet analysis for voltammetric signals // Anal. Chim. Acta. – 1997. – V. 340. – P. 115–121.
14. Ляхов А.Б. Сравнительный анализ математических методов подавления шума на поляризационных кривых // Вестник Московского государственного университета. Серия 2. Химия. – 2001. – Т. 42. – № 6. – С. 424–426.
15. Romanenko S.V., Stromberg A.G. Modeling of analytical peaks: Peaks properties and basic peak functions // Anal. Chim. Acta. – 2006. – V. 580. – P. 99–106.